

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.11.03

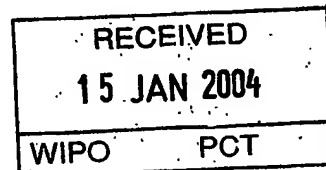
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 5 7 9 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 0 5 7 9 7]

出 願 人 三井金属鉱業株式会社
Applicant(s):

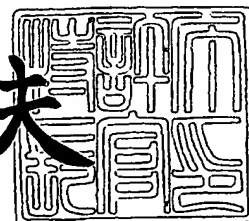


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 M0302

【提出日】 平成15年 4月 9日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 坂口 善樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 安田 清隆

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 谷口 和子

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 土橋 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000006183

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076532

【弁理士】

【氏名又は名称】 羽鳥 修

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-348990

【出願日】 平成14年11月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013398

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716025

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池用負極及びその製造方法並びに非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 集電体の片面又は両面上に、シリコン系材料からなる活物質の層、及び該層上に位置する表面被覆層を含む活物質構造体が形成されており、前記表面被覆層がリチウム化合物の形成能の低い導電性材料からなり、前記シリコン系材料が前記活物質構造体中に 5～80 重量%含まれていることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

【請求項 2】 前記活物質構造体中に導電性炭素材料が 0.1～20 重量%含まれている請求項 1 記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 3】 前記表面被覆層は、その一部が前記活物質の層に入り込んでいる請求項 1 又は 2 記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 4】 前記表面被覆層はその厚みが 0.3～50 μm であり、前記活物質層はその厚みが 1～100 μm であり、前記活物質構造体はその厚みが 2～100 μm である請求項 1～3 の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 5】 前記シリコン系材料が、シリコン単体の粒子である請求項 1～4 の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 6】 前記シリコン系材料が、少なくともシリコンと炭素との混合粒子であり、該混合粒子が、10～90 重量%のシリコン及び 90～10 重量%の炭素を含む請求項 1～4 の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 7】 前記シリコン系材料が、シリコンと金属との混合粒子であり、該混合粒子が、30～99.9 重量%のシリコン及び 0.1～70 重量%の Cu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd 及び Nd からなる群から選択される 1 種類以上の元素を含む請求項 1～4 の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 8】 前記シリコン系材料が、シリコン化合物粒子であり、該シリコン化合物粒子が、30～99.9 重量%のシリコン及び 0.1～70 重量%の

Cu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素を含む請求項1～4の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項9】 前記シリコン系材料が、シリコン単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子であり、該金属がCu、Ag、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素であり、該粒子が30～99.9重量%のシリコン及び0.1～70重量%の該金属を含む請求項1～4の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項10】 前記表面被覆層が、Cu、Ag、Ni、Co、Cr及びInからなる群から選択される1種類以上の元素を含む請求項1～9の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項11】 前記表面被覆層が電解めっきによって形成されている請求項1～10の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項12】 前記表面被覆層がスパッター法、化学気相蒸着法、又は物理気相蒸着法によって形成されている請求項1～10の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項13】 前記表面被覆層が金属箔の圧延によって形成されている請求項1～10の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項14】 前記表面被覆層がメッシュ金属箔の圧延によって形成されている請求項1～10の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項15】 前記表面被覆層が導電性プラスチックの圧延によって形成されている請求項1～10の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項16】 請求項1記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、

シリコン系材料の粒子が懸濁されており且つリチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含むめっき浴中に、集電体を浸漬した状態下に電解めっきを行うことを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。

【請求項 17】 請求項 1 記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、

シリコン系材料の粒子、導電性炭素材料の粒子、結着剤及び希釈溶媒を含むスラリーを、集電体表面に塗工し塗膜を乾燥させて前記活物質の層を形成し、次いで該活物質の層上に、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料による電解めっきを行い前記表面被覆層を形成し、然る後、該活物質の層をプレス加工して圧密化することを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。

【請求項 18】 前記活物質の層上に電解めっきを行うに先立ち、該活物質の層をプレス加工する請求項 17 記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法。

【請求項 19】 非水電解液二次電池の集電体となり得る金属を電解析出させて金属箔からなる前記集電体形成し、その後に該集電体表面に前記スラリーを塗工する請求項 17 又は 18 記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法。

【請求項 20】 請求項 1 記載の負極を備えてなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液二次電池用負極に関し、更に詳しくはエネルギー密度が高く、リチウムを多量に吸蔵、脱蔵することができ、またサイクル寿命の向上した非水電解液二次電池を得ることができる負極に関する。また本発明は、該負極の製造方法及び該負極を用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

現在、携帯電話やパーソナルコンピュータの二次電池には、リチウムイオン二次電池が主に使用されている。この理由は、同電池が他の二次電池と比較して高いエネルギー密度を有しているからである。近年の携帯電話やパーソナルコンピュータの多機能化に伴いこれらの消費電力が著しく増加しており、大容量の二次電池がますます必要となっている。しかし、現状の電極活物質を用いている限り、近い将来そのニーズに応えるのは困難となると予想される。

【0003】

リチウムイオン二次電池の負極活物質には、一般にグラファイトが使用されている。現在では、グラファイトの5～10倍の容量ポテンシャルを有しているSn系合金やSi系合金の開発が活発になされている。例えば、Sn-Cu系合金のフレークをメカニカルアロイング法、ロール鑄造法及びガスアトマイズ法を用いて製造することが提案されている（非特許文献1参照）。またNi-Si系合金、Co-Si系合金をガスアトマイズ法などで製造することも提案されている（特許文献1参照）。しかしながら、これらの合金は、容量は大きいものの不可逆容量が大きく、またサイクル寿命が短いという問題があり、未だ実用化には至っていない。

【0004】

集電体として用いられている銅箔にスズを電解めっきして、負極用の電極に用いる試みもなされている（特許文献2参照）。しかしながら、スズよりも容量ポテンシャルの大きいシリコンについては、シリコンが電解めっきできない元素であることから、これを含有したリチウムイオン二次電池用のめっき銅箔の開発は報告されていない。

【0005】

先に述べたSi系合金やSn系合金、更にはAl系合金は、高い充放電容量を有する負極活物質であるが、充放電の繰返しによってその体積が大きく変化し、それに起因して微粉化し集電体から剥離するという問題がある。そこで、SiやSi合金を含む負極活物質と導電性金属粉末との混合物を導電性金属箔に塗布し、非酸化性雰囲気下で焼結することで、負極活物質の剥離を防止することが提案されている（特許文献3～6参照）。またプラズマCVD法やスパッタリング法によって集電体上にSiの薄膜を密着性良く形成することで、該薄膜の剥離を防止することも提案されている（特許文献7参照）。しかしながら、これらの方法を用いても、充放電に伴う負極活物質の微粉化に起因する該負極活物質の集電体からの剥離を完全に防止することはできない。

【0006】

【特許文献1】

特開 2001-297757号公報

【特許文献2】

特開 2001-68094 号公報

【特許文献3】

特開平 11-339777 号公報

【特許文献4】

特開 2000-12089 号公報

【特許文献5】

特開 2001-254261 号公報

【特許文献6】

特開 2002-260637 号公報

【特許文献7】

特開 2000-18499 号公報

【非特許文献1】

J. Electrochem. Soc., 148(5), A471-A481 (2001)

【0007】

従って、本発明は、活物質の集電体からの剥離が防止され、充放電を繰り返しても活物質の集電性が確保され、充放電効率が高く、またサイクル寿命が向上した非水電解液二次電池用負極及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、シリコン系材料からなる活物質の層を、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料からなる層で被覆することによって、前記目的が達成されることを知見した。

【0009】

本発明は前記知見に基づきなされたもので、集電体の片面又は両面上に、シリコン系材料からなる活物質の層、及び該層上に位置する表面被覆層を含む活物質構造体が形成されており、前記表面被覆層がリチウム化合物の形成能の低い導電性材料からなり、前記シリコン系材料が前記活物質構造体中に 5～80 重量%含まれていることを特徴とする非水電解液二次電池用負極を提供することにより前

記目的を達成したものである。

【0010】

また本発明は前記負極の好ましい製造方法として、

シリコン系材料の粒子が懸濁されており且つリチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含むめっき浴中に、集電体を浸漬した状態下に電解めっきを行うことを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法を提供するものである。

【0011】

また本発明は前記負極の別の好ましい製造方法として、

シリコン系材料の粒子、導電性炭素材料の粒子、結着剤及び希釈溶媒を含むスラリーを、集電体表面に塗工し塗膜を乾燥させて前記活物質の層を形成し、次いで該活物質の層上に、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料による電解めっきを行い前記表面被覆層を形成し、然る後、該活物質の層をプレス加工して圧密化することを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法を提供するものである。

【0012】

更に本発明は、前記負極を備えてなることを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の負極は集電体の片面又は両面上に、シリコン系材料からなる活物質の層、及び該層上に位置する表面被覆層を含む活物質構造体が形成されてなるものである。集電体は非水電解液二次電池の集電体となり得る金属から構成されている。特にリチウム二次電池の集電体となり得る金属から構成されていることが好ましい。そのような金属としては例えば銅、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛若しくは銀又はこれらの金属の合金などが挙げられる。これらの金属のうち銅又は銅合金を用いることが特に好適である。銅を用いる場合、集電体は銅箔の状態で用いられる。この銅箔は例えば銅含有溶液を用いた電解析出により得られ、その厚みは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が望ましい。特に特開2000-90937号公報に記載の

方法より得られた銅箔は、厚みが $12\mu\text{m}$ 以下と極めて薄いことから好ましく用いられる。

【0014】

表面被覆層は、該被覆層の酸化及び脱落の防止の点から、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料からなる。そのような導電性材料としては例えば銅、銀、ニッケル、コバルト、クロム、インジウム及びこれらの金属の合金（例えば銅とスズとの合金）などが挙げられる。これらの金属のうち、リチウム化合物の形成能が特に低い金属である銅、銀、ニッケル、クロム、コバルト及びこれらの金属を含む合金を用いることが好ましい。また前記導電性材料として、導電性プラスチックや導電性ペーストなどを用いることもできる。「リチウム化合物の形成能が低い」とは、リチウムと金属間化合物若しくは固溶体を形成しないか、又は形成したとしてもリチウムが微量であるか若しくは非常に不安定であることを意味する。

【0015】

シリコン系材料からなる活物質層（以下、活物質層ともいう）は、表面被覆層によって覆われている。活物質層は、例えばシリコン系材料の粒子や薄膜などから構成されている。シリコン系材料が粒子である場合、その粒径は最大粒径が好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。また粒子の粒径を D_{50} 値で表すと $0.1\sim 8\mu\text{m}$ 、特に $1\sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましい。最大粒径が $50\mu\text{m}$ 超であると、粒子の脱落が起りやすくなり、電極の寿命が短くなる場合がある。粒径の下限値に特に制限はなく小さいほど好ましい。粒子の製造方法（その製造例については後述する）に鑑みると、下限値は $0.01\mu\text{m}$ 程度である。シリコン系粒子の粒径は、マイクロトラック、電子顕微鏡観察（SEM観察）によって測定される。

【0016】

シリコン系材料からなる活物質層が表面被覆層によって被覆されていることにより、本発明の負極を用いた二次電池はその単位体積当たり及び単位重量当たりのエネルギー密度が従来のものに比べて非常に大きくなる。またシリコン系材料が表面被覆層によって閉じこめられているので、リチウムの吸脱蔵に起因するシ

リコン系材料の脱落が効果的に防止される。また電氣的に孤立したシリコン系材料が生成することが効果的に防止され、集電機能が保たれる。その結果、負極としての機能低下が抑えられる。更に負極の長寿命化も図られる。特に、表面被覆層の一部が活物質層に入り込んでいると、集電機能が一層効果的に保たれる。シリコンやシリコン合金をそのままの状態では集電体上に形成すると、リチウムの吸脱蔵に起因してこれらが微粉化して集電体から電氣的に孤立化してしまう。その結果、負極としての機能が低下し、不可逆容量の増大、充放電効率の低下、短寿命化などの問題が生じてしまう。

【0017】

活物質層及び表面被覆層を含む活物質構造体中におけるシリコン系材料の量は5～80重量%であり、好ましくは10～50重量%、更に好ましくは20～50重量%である。シリコン系材料の量が5重量%未満では、電池のエネルギー密度を十分に向上させることが困難である。一方、80重量%超ではシリコン系材料の脱落が起りやすくなり、不可逆容量の増大、充放電効率の低下、短寿命化などの問題が生じてしまう。

【0018】

シリコン系材料からなる活物質層は表面被覆層によって完全に被覆されている必要はなく、その一部が露出していてもよい。しかし、リチウムの吸脱蔵に起因するシリコン系材料の微粉化によって該シリコン系材料が脱落することを防止する観点からは、シリコン系材料からなる活物質層は表面被覆層によって完全に被覆されていることが好ましい。シリコン系材料からなる活物質層が表面被覆層に完全に被覆されていたとしても、後述する負極の製造方法によれば、プレス加工時に表面被覆層に微細な破断部が発生し、そこから電解液及びリチウムが表面被覆層内部にまで浸透してシリコン系材料と反応することができる。シリコン系材料が表面被覆層によって完全に被覆されている状態の負極の一例を図1及び図2に示す。図1及び図2においては、銅からなる集電体1上に、シリコン-銅合金粒子からなる活物質層3が形成されており、活物質層3上には銅からなる表面被覆層2が位置している。活物質層3は表面被覆層2によって完全に被覆されている。表面被覆層2には、その厚み方向に延びる微細な破断部が観察される。更に

、活物質層 3 中の合金粒子間には空隙が観察される。図 1 においては、表面被覆層 2 の一部が活物質層 3 に入り込んでおり、合金粒子の表面が銅で被覆されていることが判る。一方、図 2 においては、表面被覆層 2 は活物質層 3 中にそれほど入り込んでおらず、両層 2, 3 は比較的明瞭に分かれている。図 1 及び図 2 におけるこのような形態の相違は、負極の製造方法に起因している（これについては後述する）。

【0019】

表面被覆層の厚みは $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、とりわけ $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが、シリコン系材料の脱落防止及び集電機能の維持の点から好ましい。具体的には、厚みが $0.3 \mu\text{m}$ 以上であれば活物質の膨張収縮に起因する脱落を効果的に防止でき、また $50 \mu\text{m}$ 以下であれば充放電が阻害されない。活物質層の厚みは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $3 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが、負極容量の十分な確保の点から好ましい。表面被覆層及び活物質層を含む活物質構造体の厚みは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0020】

先に述べた通り、活物質層において、シリコン系材料は例えば粒子や薄膜の形態で存在し得る。シリコン系材料が粒子である場合、該粒子としては、例えばイ) シリコン単体の粒子、ロ) 少なくともシリコンと炭素との混合粒子、ハ) シリコンと金属との混合粒子、ニ) シリコンと金属との化合物粒子、ホ) シリコン単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子などが挙げられる。ロ)、ハ)、ニ) 及びホ) の粒子を用いると、イ) のシリコン単体の粒子を用いる場合に比べて、リチウムの吸脱蔵に起因するシリコン系材料の微粉化が一層抑制されるという利点、及び半導体であり電気導電性の乏しいシリコンに電子導電性を付与できるという利点がある。

【0021】

特に、シリコン系粒子がロ) の少なくともシリコンと炭素との混合粒子からなる場合には、サイクル寿命が向上すると共に負極容量が増加する。この理由は次の通りである。炭素、特に非水電解液二次電池用負極に用いられているグラファイトは、リチウムの吸脱蔵に寄与し、 300mAh/g 程度の負極容量を有し、

しかもリチウム吸蔵時の体積膨張が非常に小さいという特徴を持つ。一方、シリコンは、グラファイトの10倍以上である4200mAh/g程度の負極容量を有するという特徴を持つ。反面シリコンは、リチウム吸蔵時の体積膨張がグラファイトの約4倍に達する。そこで、シリコンとグラファイトのような炭素とを所定の比率でメカニカルミリング法などを用い混合・粉碎して、粒径が約0.1~1 μ mの均質に混合された粉末とすると、リチウム吸蔵時のシリコンの体積膨張がグラファイトによって緩和されて、サイクル寿命が向上し、また1000~3000mAh/g程度の負極容量が得られる。シリコンと炭素との混合比率は、シリコンの量が10~90重量%、特に30~70重量%、とりわけ30~50重量%であることが好ましい。一方、炭素の量は90~10重量%、特に70~30重量%、とりわけ70~50重量%であることが好ましい。組成がこの範囲内であれば、電池の高容量化及び負極の長寿命化を図ることができる。なお、この混合粒子においては、シリコンカーバイドなどの化合物は形成されていない。

【0022】

シリコン系粒子がロ)の粒子からなる場合、該粒子は、シリコン及び炭素に加えて他の金属元素を含む、3種以上の元素の混合粒子であってもよい。金属元素としてはCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素が挙げられる。

【0023】

シリコン系粒子がハ)のシリコンと金属との混合粒子である場合、該混合粒子に含まれる金属としては、Cu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素が挙げられる。これらの金属のうち、Cu、Ag、Ni、Co、Ceが好ましく、特に電子伝導性に優れ且つリチウム化合物の形成能の低さの点から、Cu、Ag、Niを用いることが望ましい。また前記金属としてLiを用いると、負極活物質に予め金属リチウムが含まれることになり、不可逆容量の低減、充放電効率の向上、及び体積変化率の低減によるサイクル寿命向上等の利点が生ずるので好ましい。ハ

）のシリコンと金属との混合粒子においては、シリコンの量が30～99.9重量%、特に50～95重量%、とりわけ85～95重量%であることが好ましい。一方、銅を始めとする金属の量は0.1～70重量%、特に5～50重量%、とりわけ5～15重量%であることが好ましい。組成がこの範囲内であれば、電池の高容量化及び負極の長寿命化を図ることができる。

【0024】

ハ) のシリコンと金属との混合粒子は例えば次に述べる方法で製造することができる。まず、シリコン粒子及び銅を始めとする金属の金属粒子を混合し、粉碎機によってこれらの粒子の混合及び粉碎を同時に行う。粉碎機としてはアトライター、ジェットミル、サイクロンミル、ペイントシェイカ、ファインミルなどを用いることができる。粉碎前のこれらの粒子の粒径は20～500 μ m程度であることが好ましい。粉碎機による混合及び粉碎によってシリコンと前記金属とが均一に混ざり合った粒子が得られる。粉碎機の運転条件を適切にコントロールすることで得られる粒子の粒径を例えば40 μ m以下となす。これによってハ) の混合粒子が得られる。

【0025】

シリコン系粒子が、ニ) のシリコンと金属との化合物粒子である場合、該化合物は、シリコンと金属との合金を含み、1)シリコンと金属との固溶体、2)シリコンと金属との金属間化合物、或いは3)シリコン単相、金属単相、シリコンと金属との固溶体、シリコンと金属との金属間化合物のうちの二相以上の相からなる複合体の何れかである。前記金属としては、ハ) のシリコンと金属との混合粒子に含まれる金属と同様のものを用いることができる。ニ) の化合物粒子におけるシリコンと金属との組成は、ハ) の混合粒子と同様にシリコンの量が30～99.9重量%で、金属の量が0.1～70重量%であることが好ましい。更に好ましい組成は、化合物粒子の製造方法に応じて適切な範囲が選択される。例えば該化合物が、シリコンと金属との二元系合金であり、該合金を後述する急冷法を用いて製造する場合、シリコンの量は40～90重量%であることが望ましい。一方、銅を始めとする金属の量は10～60重量%であることが好ましい。

【0026】

前記化合物がシリコンと金属との三元系以上の合金である場合には、先に述べた二元系合金に更にB、Al、Ni、Co、Sn、Fe、Cr、Zn、In、V、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される元素が少量含まれていてもよい。これによって、微粉化が抑制されるという付加的な効果が奏される。この効果を一層高めるため、これらの元素はシリコンと金属との合金中に0.01～10重量%、特に0.05～1.0重量%含まれていることが好ましい。

【0027】

二) のシリコンと金属との化合物粒子が合金粒子である場合、該合金粒子は、例えば以下に説明する急冷法によって製造されることが、合金の結晶子が微細なサイズとなり且つ均質分散されることにより、微粉化が抑制され、電子伝導性が保持される点から好ましい。この急冷法においては、先ずシリコンと、銅を始めとする金属とを含む原料の溶湯を準備する。原料は高周波溶解によって溶湯となす。溶湯におけるシリコンと他の金属との割合は前述した範囲とする。溶湯の温度は1200～1500℃、特に1300～1450℃とすることが急冷条件との関係で好ましい。鑄型鑄造法を用いてこの溶湯から合金を得る。即ち、該溶湯を銅製又は鉄製の鑄型に流し込んで、急冷されたシリコン系合金のインゴットを得る。このインゴットを粉碎し篩い分けして、例えば粒径40 μ m以下のものを本発明に供する。この鑄型鑄造法に代えてロール鑄造法を用いることもできる。即ち、溶湯を高速回転する銅製のロールにおける周面に対して射出する。ロールの回転速度は、溶湯を急冷させる観点から回転数500～4000 rpm、特に1000～2000 rpmとすることが好ましい。ロールの回転速度を周速で表す場合には、8～70 m/sec、特に15～30 m/secであることが好ましい。前述の範囲の温度の溶湯を、前述範囲の速度で回転するロールを用いて急冷することで、冷却速度は 10^2 K/sec以上、特に 10^3 K/sec以上という高速になる。射出された溶湯はロールにおいて急冷されて薄体となる。この薄体を粉碎、篩い分けして例えば粒径40 μ m以下のものを本発明に供する。この急冷法に代えて、ガスアトマイズ法を用い、1200～1500℃の溶湯に、アルゴンなどの不活性ガスを5～100 atmの圧力で吹き付けて微粒化及び急

冷して所望の粒子を得ることもできる。更に別法として、アーク溶解法やメカニカルミリングを用いることもできる。

【0028】

シリコン系粒子が、ホ) のシリコン単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子（この粒子を金属被覆シリコン粒子という）である場合、被覆金属としては、先に述べたハ) やニ) の粒子に含まれる金属、例えば銅などと同様のものが用いられる（但しLiを除く）。金属被覆シリコン粒子におけるシリコンの量は70～99.9重量%、特に80～99重量%、とりわけ85～95であることが好ましい。一方、銅を始めとする被覆金属の量は0.1～30重量%、特に1～20重量%、とりわけ5～15重量%であることが好ましい。金属被覆シリコン粒子は例えば無電解めっき法を用いて製造される。この無電解めっき法においては、先ずシリコン粒子が懸濁されており且つ銅を始めとする被覆金属とを含むめっき浴を用意する。このめっき浴中において、シリコン粒子を無電解めっきして該シリコン粒子の表面に前記被覆金属を被覆させる。めっき浴中におけるシリコン粒子の濃度は400～600 g/l程度とすることが好ましい。前記被覆金属として銅を無電解めっきする場合には、めっき浴中に硫酸銅、ロシエル塩等を含むさせておくことが好ましい。この場合硫酸銅の濃度は6～9 g/l、ロシエル塩の濃度は70～90 g/lであることが、めっき速度のコントロールの点から好ましい。同様の理由からめっき浴のpHは12～13、浴温は20～30℃であることが好ましい。めっき浴中に含まれる還元剤としては、例えばホルムアルデヒド等が用いられ、その濃度は15～30 cc/l程度とすることができる。

【0029】

活物質層中には前述したシリコン系材料に加えて導電性炭素材料が含まれていることが好ましい。これによって活物質構造体に電子伝導性が一層付与される。この観点から活物質層中に含まれる導電性炭素材料の量は0.1～20重量%、特に1～10重量%であることが好ましい。導電性炭素材料の形態はシリコン系材料の形態に応じて適宜選択される。例えばシリコン系材料が粒子の形態である場合、導電性炭素材料も粒子の形態であることが好ましい。この場合、導電性炭素材料の粒子の粒径は40 μ m以下、特に20 μ m以下であることが、電子伝導

性の一層付与の点から好ましい。該粒子の粒径の下限值に特に制限はなく小さいほど好ましい。該粒子の製造方法に鑑みると、その下限値は $0.01\mu\text{m}$ 程度となる。導電性炭素材料としては、例えばアセチレンブラック、グラファイトなどが挙げられる。

【0030】

次に、本発明の負極の好ましい製造方法について説明する。本製造方法においては分散めっき法を用いる。分散めっき法においては、シリコン系材料の粒子が懸濁されており且つリチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含むめっき浴を準備する。このめっき浴におけるシリコン系粒子の量は $200\sim 600\text{g/l}$ 、特に $400\sim 600\text{g/l}$ であることが、十分な量のシリコン系粒子を活物質構造体中に取り込み得る点から好ましい。まためっき浴におけるリチウム化合物の形成能の低い導電性材料の濃度は、例えば導電性材料として金属である銅を用い、銅源として硫酸銅を用いる場合、銅の濃度を $30\sim 100\text{g/l}$ 、硫酸の濃度を $50\sim 200\text{g/l}$ 、塩素の濃度を 300ppm 以下、クレゾールスルホン酸の濃度を $40\sim 100\text{g/l}$ 、ゼラチンの濃度を $1\sim 3\text{g/l}$ 、 β ナフトールの濃度を $0.5\sim 2\text{g/l}$ とすることが、めっき速度のコントロールの点や、シリコン系粒子からなる活物質層を十分に保持し得る厚みの表面被覆層を形成し得る点から好ましい。

【0031】

次に、めっき浴中に集電体を浸漬し、その状態下に電解めっきを開始する。電解における電流密度は $1\sim 15\text{A/dm}^2$ 程度であることが、めっき速度のコントロールの点から好ましい。めっき浴の温度は 20°C 前後の室温でよい。このめっきによってめっき浴中の金属が還元され表面被覆層が形成されると共に表面被覆層に被覆された活物質層が集電体表面に形成される。活物質層の形成を均一に行うために、めっき浴を攪拌しながら電解を行ってもよい。

【0032】

次に、本発明の負極の別の好ましい製造方法について説明する。本製造方法においては、先ず集電体の表面に塗工するスラリーを準備する。スラリーは、シリコン系材料の粒子、導電性炭素材料の粒子、結着剤及び希釈溶媒を含んでいる。

これらの成分のうち、シリコン系材料の粒子及び導電性炭素材料の粒子については先に説明した通りである。結着剤としてはポリビニリデンフルオライド (PVDF)、ポリエチレン (PE)、エチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM) などが用いられる。希釈溶媒としてはN-メチルピロリドン、シクロヘキサンなどが用いられる。

【0033】

スラリー中におけるシリコン系粒子の量は14～40重量%程度とすることが好ましい。導電性炭素材料の粒子の量は0.4～4重量%程度とすることが好ましい。結着剤の量は0.4～4重量%程度とすることが好ましい。また希釈溶媒の量は60～85重量%程度とすることが好ましい。

【0034】

このスラリーを集電体の表面に塗工して活物質層を形成する。集電体は予め製造しておいてもよく、或いは本発明の負極の製造工程における一工程としてインラインで製造されてもよい。集電体がインラインで製造される場合、電解析出によって製造されることが好ましい。集電体へのスラリーの塗工量は、乾燥後の活物質層の膜厚が、最終的に得られる活物質構造体の厚みの1～3倍程度となるような量とすることが好ましい。スラリーの塗膜が乾燥して活物質層が形成された後、該活物質層が形成された集電体を、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含むめっき浴中に浸漬し、その状態下に活物質層上に該導電性材料による電解めっきを行い表面被覆層を形成する。電解めっきの条件としては、例えば導電性材料として金属である銅を用いる場合、硫酸銅系溶液を用いるときには、銅の濃度を30～100 g/l、硫酸の濃度を50～200 g/l、塩素の濃度を30 ppm以下とし、液温を30～80℃、電流密度を1～100 A/dm²とすればよい。この場合には先に説明した図1に示す形態の負極が得られる。ピロ燐酸銅系溶液を用いる場合には、銅の濃度2～50 g/l、ピロ燐酸カリウムの濃度100～700 g/lとし、液温を30～60℃、pHを8～12、電流密度を1～10 A/dm²とすればよい。この場合には先に説明した図2に示す形態の負極が得られる。

【0035】

このようにして活物質層上に表面被覆層が形成された後、活物質層を表面被覆層ごとプレス加工する。これによって活物質層を圧密化する。圧密化によって、シリコン系材料の粒子及び導電性炭素材料の粒子の間の空隙を、表面被覆層を構成する導電性材料が埋め、シリコン系材料の粒子及び導電性炭素材料の粒子が分散された状態となる。またこれらの粒子と表面被覆層とが密着して、電子伝導性が付与される。十分な電子伝導性を得る観点から、プレス加工による圧密化は、プレス加工後の活物質層と表面被覆層との厚みの総和が、プレス加工前の90%以下、好ましくは80%以下となるように行うことが好ましい。プレス加工には、例えばロールプレス機を用いることができる。プレス加工後の活物質層には、5～30体積%の空隙が存在していることが好ましい。この空隙の存在によって、充電時にリチウムを吸蔵して体積が膨張する場合に、その体積膨張に起因する応力が緩和される。このような空隙はプレス加工の条件を前述のようにコントロールすればよい。この空隙の値は、電子顕微鏡マッピングによって求めることができる。

【0036】

本製造方法においては、活物質層上に電解めっきを行うに先立ち、該活物質層をプレス加工することが好ましい（このプレス加工を、先に述べたプレス加工と区別する意味で前プレス加工と呼ぶ）。前プレス加工を行うことで、活物質層と集電体との剥離が防止され、またシリコン系材料の粒子が表面被覆層の表面に露出することが防止される。その結果、シリコン系材料の粒子の脱落に起因する電池のサイクル寿命の劣化を防ぐことができる。前プレス加工の条件としては、前プレス加工後の活物質層の厚みが、前プレス加工前の活物質層の厚みの95%以下、特に90%以下となるような条件であることが好ましい。

【0037】

なお本製造方法においては、表面被覆層の形成に電解めっきを用いたが、これに代えてスパッター法、化学気相蒸着法、又は物理気相蒸着法を用いることもできる。また表面被覆層が金属箔の圧延やメッシュ金属箔の圧延、或いは導電性プラスチックの圧延によって形成されていてもよい。

【0038】

このようにして得られた本発明の負極は、公知の正極、セパレータ、非水系電解液と共に用いられて非水電解液二次電池となされる。正極は、正極活物質並びに必要により導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、正極合剤を作製し、これを集電体に塗布、乾燥した後、ロール圧延、プレスし、さらに裁断、打ち抜きすることにより得られる。正極活物質としては、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物等の従来公知の正極活物質が用いられる。セパレーターとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレン又はポリプロピレン多孔質フィルム等が好ましく用いられる。非水電解液は、リチウム二次電池の場合、支持電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液からなる。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が例示される。

【0039】

本発明は前記実施形態に制限されない。例えば前記実施形態においては、活物質層がシリコン系材料の粒子である場合を中心に説明したが、先に述べた通り該活物質層はシリコン系材料の薄膜、例えばスパッター法によって形成された薄膜であってもよい。その場合には、該薄膜として、例えばシリコン単体の薄膜やシリコン化合物の薄膜を用いることができる。

【0040】

本発明においては、負極活物質としてシリコン系材料を用いたが、これに代えてリチウムの吸蔵が可能な元素、例えばスズ、アルミニウム若しくはゲルマニウム又はそれらの元素の合金や化合物を用いることもできる。

【0041】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。以下の例中、特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

【0042】

〔実施例1〕

(1) めっき浴の調製

以下の組成を有するめっき浴を調製した。

- ・ シリコン粒子 (粒径 D_{50} 値 $5\ \mu\text{m}$) $600\ \text{g/l}$
- ・ 硫酸銅 $50\ \text{g/l}$
- ・ 硫酸 $70\ \text{g/l}$
- ・ クレゾールスルホン酸 $70\ \text{g/l}$
- ・ ゼラチン $2\ \text{g/l}$
- ・ β -ナフトール $1.5\ \text{g/l}$

【0043】

(2) 分散めっき

シリコン粒子をめっき浴中にて懸濁させた状態下に、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の銅箔を 20°C のめっき浴中に浸漬し電解を行った。電流密度は $10\ \text{A/dm}^2$ であった。これによって、シリコン粒子が均一分散した活物質層上を被覆する銅からなる表面被覆層が形成された。電子顕微鏡観察の結果、活物質層及び表面被覆層を含む活物質構造体の厚みは $35\ \mu\text{m}$ であった。化学分析の結果、活物質構造体におけるシリコン粒子の量は 30% であった。

【0044】

〔実施例 2〕

(1) スラリーの調製

以下の組成のスラリーを調製した。

- ・ シリコン粒子 (粒径 D_{50} 値 $5\ \mu\text{m}$) 16%
- ・ アセチレンブラック (粒径 $0.1\ \mu\text{m}$) 2%
- ・ 結着剤 (ポリビニリデンフルオライド) 2%
- ・ 希釈溶媒 (N-メチルピロリドン) 80%

【0045】

(2) 活物質層の形成

調製されたスラリーを、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の銅箔上に塗工し乾燥させた。乾燥後の活物質層の厚みは $60\ \mu\text{m}$ であった。

【0046】

(3) 表面被覆層の形成

活物質層が形成された銅箔を、以下の組成を有するめっき浴中に浸漬し、活物質層上に電解めっきを行った。

・ 銅	50 g / l
・ 硫酸	60 g / l
・ 浴温	40℃

表面被覆層の形成後、銅箔をめっき浴から引き上げ、次いで活物質層を表面被覆層ごとロールプレス加工し圧密化した。このようにして得られた活物質構造体の厚みは、電子顕微鏡観察の結果 $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。また化学分析の結果、活物質構造体におけるシリコン粒子の量は 35%、アセチレンブラックの量は 5% であった。

【0047】

〔実施例 3 及び 4〕

被覆層をニッケル（実施例 3）、コバルト（実施例 4）から形成する以外は実施例 2 と同様にして負極を得た。

【0048】

〔実施例 5〕

シリコン 50% 銅 50% を含む 1400°C の溶湯を、銅製の鋳型に流し込んで、急冷されたシリコン-銅合金のインゴットを得た。このインゴットを粉碎し篩い分けして、粒径 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ のものを用いた。この合金粒子を用いる以外は実施例 2 と同様にして負極を得た。

【0049】

〔実施例 6～8〕

表 1 に示す組成のシリコン-銅合金粒子を用いる以外は実施例 5 と同様にして負極を得た。

【0050】

〔実施例 9～11〕

表 1 に示す組成のシリコン-ニッケル合金粒子を用いる以外は実施例 5 と同様にして負極を得た。

【0051】

〔実施例 12 及び 13〕

表 1 に示す組成のシリコン-銅-ニッケル合金粒子を用いる以外は実施例 5 と同様にして負極を得た。

【0052】

〔実施例 14〕

シリコン粒子（粒径 $100\ \mu\text{m}$ ）80% 及び銅粒子（粒径 $30\ \mu\text{m}$ ）20% を混合し、アトライターによってこれらの粒子の混合及び粉碎を同時に行った。これによってシリコンと銅とが均一に混ざり合った粒径 $2\sim10\ \mu\text{m}$ （ D_{50} 値 $5\ \mu\text{m}$ ）の混合粒子を得た。この混合粒子を用いる以外は実施例 2 と同様にして負極を得た。

【0053】

〔実施例 15～26〕

表 2 に示す組成及び粒径のシリコン-銅混合粒子を用い且つ活物質構造体の厚みを同表に示す値とする以外は実施例 14 と同様にして負極を得た。

【0054】

〔実施例 27〕

粒径 $0.2\sim8\ \mu\text{m}$ のシリコン粒子が懸濁されており且つ硫酸銅及びロシエル塩を含むめっき浴中において、該シリコン粒子を無電解めっきして該シリコン粒子の表面に銅を被覆させて銅被覆シリコン粒子を得た。めっき浴中におけるシリコン粒子の濃度は $500\ \text{g/l}$ 、硫酸銅の濃度は $7.5\ \text{g/l}$ 、ロシエル塩の濃度は $85\ \text{g/l}$ であった。めっき浴の pH は 12.5、浴温は 25°C であった。還元剤としてはホルムアルデヒドを用い、その濃度は $22\ \text{cc/l}$ であった。これ以外は実施例 2 と同様にして負極を得た。

【0055】

〔実施例 28～31〕

無電解めっきによって得られた表 2 に示す組成の銅被覆シリコン粒子（実施例 28 及び 29）並びにニッケル被覆シリコン粒子（実施例 30 及び 31）を用いる以外は実施例 18 と同様にして負極を得た。

【0056】

〔実施例 32～37〕

急冷法で得られた表 3 に示す組成のシリコン系三元合金粒子を用いる以外は実施例 5 と同様にして負極を得た。

【0057】

〔実施例 38〕

シリコン粒子（粒径 $100\ \mu\text{m}$ ）20%及びグラファイト粒子（ D_{50} 値 $20\ \mu\text{m}$ ）80%を混合し、メカニカルミリングによってこれらの粒子の混合及び粉碎を同時に行った。これによってシリコンとグラファイトとが均一に混ざり合った粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ （ D_{50} 値）の混合粒子を得た。この混合粒子を用い且つ表面被覆層をニッケルから形成する以外は実施例 2 と同様にして負極を得た。

【0058】

〔実施例 39～42〕

混合粒子の組成を表 3 に示す値とする以外は実施例 38 と同様にして負極を得た。

【0059】

〔実施例 43〕

シリコン 80%、銅 19%、リチウム 1%からなる合金粒子を用い且つ表面被覆層を Ni から構成する以外は実施例 5 と同様にして負極を得た。

【0060】

〔比較例 1〕

粒径 $10\ \mu\text{m}$ のグラファイト粉末、結着剤（PVDF）及び希釈溶媒（N-メチルピロリドン）を混練してスラリーとなし、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の銅箔上に塗工し乾燥させた後プレス加工し負極を得た。プレス加工後のグラファイト塗膜の厚みは $20\ \mu\text{m}$ であった。

【0061】

〔比較例 2〕

グラファイト粉末に代えて粒径 $5\ \mu\text{m}$ のシリコン粒子を用いる以外は比較例 1 と同様にして負極を得た。

【0062】

〔性能評価〕

実施例及び比較例で得られた負極を用いて以下の通り非水電解液二次電池を作製した。以下の方法で不可逆容量、充電時体積容量密度、10サイクル時の充放電効率及び50サイクル容量維持率を測定した。これらの結果を以下の表1～表3に示す。

【0063】

〔非水電解液二次電池の作製〕

対極として金属リチウムを用い、また作用極として前記で得られた負極を用い、両極をセパレーターを介して対向させた。更に非水電解液としてLiPF₆/エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液(1:1容量比)を用いて通常の方法によって非水電解液二次電池を作製した。

【0064】

〔不可逆容量〕

不可逆容量(%) = (1 - 初回放電容量 / 初回充電容量) × 100
すなわち、充電したが放電できず、活物質に残存した容量を示す。

【0065】

〔容量密度〕

初回の放電容量を示す。単位はmAh/gである。

【0066】

〔10サイクル時の充放電効率〕

10サイクル時の充放電効率(%) = 10サイクル目の放電容量 / 10サイクル目の充電容量 × 100

【0067】

〔50サイクル容量維持率〕

50サイクル容量維持率(%) = 20サイクル目の放電容量 / 最大放電容量 × 100

【0068】

【表1】

	活物質構造体							不可逆容量 (%)	容量密度 (mAh/g)	10サイクル時 充放電効率 (%)	50サイクル時 容量維持率 (%)
	表面被覆層		シリコン系材料の活物質層								
			厚み (μm)	材質	粒径 D ₅₀ (μm)	活物質構造体中の含有量 (wt%)	材質				
1	30	5	Cu	25	5	30	Si単独	12	4010	99.6	95
2	30	5	Cu	25	5	35	Si単独	9	4010	99.7	95
3	30	5	Ni	25	5	35	Si単独	14	3700	99.5	96
4	30	5	Co	25	5	35	Si単独	13	3600	99.5	96
5	30	5	Cu	25	5	45	Si50/Cu50	5	2000	99.7	99
6	30	5	Cu	25	5	40	Si60/Cu40	6	2400	99.7	99
7	30	5	Cu	25	5	40	Si70/Cu30	6	2800	99.7	99
8	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu20	6	3200	99.7	99
9	30	5	Cu	25	5	45	Si50/Ni50	6	500	99.7	99
10	30	5	Cu	25	5	40	Si65/Ni35	6	800	99.7	99
11	30	5	Cu	25	5	35	Si80/Ni20	6	1300	99.7	99
12	30	5	Cu	25	5	40	Si60/Cu20/Ni20	6	2000	99.7	99
13	30	5	Cu	25	5	40	Si70/Cu15/Ni15	6	2300	99.7	99

実施例

【0069】

【表 2】

	活物質構造体							不可逆 容量 (%)	容量 密度 (mAh/g)	10分10時 充放電効率 (%)	50分10時 容量維持 率 (%)
	表面被覆層			シリコン系材料の活物質層							
	厚み (μm)	厚み (μm)		粒径 D_{50} (μm)	活物質構 造体中の 含有量 (wt%)	材質					
		厚み (μm)	材質								
14	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu20	7	3200	99.7	99
15	30	5	Cu	25	0.8	38	Si80/Cu20	8	3200	99.9	100
16	30	5	Cu	25	10	38	Si80/Cu20	7	3200	99.7	96
17	30	5	Cu	25	20	38	Si80/Cu20	7	3200	99.6	95
18	30	5	Cu	25	5	10	Si80/Cu20	7	3200	99.8	99
19	30	5	Cu	25	5	20	Si80/Cu20	7	3200	99.7	99
20	5	1	Cu	4	1	38	Si80/Cu20	8	3200	99.8	99
21	10	2	Cu	8	5	38	Si80/Cu20	7	3200	99.7	99
22	15	3	Cu	12	5	38	Si80/Cu20	7	3200	99.7	99
23	20	4	Cu	16	5	38	Si80/Cu20	7	3200	99.7	99
24	30	5	Cu	25	5	37	Si90/Cu10	8	3600	99.7	98
25	30	5	Cu	25	5	36	Si95/Cu5	8	3600	99.7	98
26	30	5	Cu	25	5	36	Si95/Ni5	9	3500	99.7	98
27	30	5	Cu	25	5	35	Si80/Cu20	5	3200	99.7	99
28	30	5	Cu	25	5	35	Si80/Cu20	5	3800	99.7	99
29	30	5	Cu	25	5	35	Si99/Cu1	6	3900	99.7	99
30	30	5	Cu	25	5	35	Si99/Ni1	11	3900	99.7	99
31	30	5	Cu	25	5	35	Si99.5/Ni0.05	7	4000	99.7	99

実施例

実 施 例

【0070】

【表 3】

	活物質構造体								不可逆 容量 (%)	容量 密度 (mAh/g)	10サイクル時 充放電効率 (%)	50サイクル時 容量維持 率 (%)
	表面被覆層		シリコン系材料の活物質層									
			厚み (μm)	材質	厚み (μm)	粒径 D_{50} (μm)	活物質構 造体中の 含有量 (wt%)	材質				
実 施 例	32	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/Al0.5	8	3100	99.7	99
	33	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/Ni0.5	9	3100	99.7	99
	34	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/Co0.5	9	3000	99.7	99
	35	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/Ti0.5	8	3100	99.7	99
	36	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/La0.5	9	3060	99.7	99
	37	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/Ce0.5	9	3070	99.7	99
	38	30	5	Ni	25	0.5	35	Si20/C80	6	1040	99.8	100
	39	30	5	Ni	25	0.5	35	Si40/C60	6	1740	99.8	97
	40	30	5	Ni	25	0.5	35	Si40/C40/Cu20	6	1600	99.8	97
	41	30	5	Ni	25	0.5	35	Si60/C40	7	2510	99.7	94
	42	30	5	Ni	25	0.5	35	Si80/C20	8	3230	99.7	92
	43	30	5	Ni	25	5	38	Si80/Cu19/Li1	0	3200	100	100
	比 較 例	1	—			10		80	ガラスイト	10	310	99.7
2		—			5		80	Si単独	60	2000	85.0	7

【0071】

表1～表3に示す結果から明らかなように、各実施例で得られた負極を用いた二次電池は、比較例の負極を用いた二次電池と同程度の不可逆容量、充放電効率

及び容量維持率を示し、更に容量密度が比較例の二次電池よりも極めて高いことが判る。

【0072】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の非水電解液二次電池用負極によれば、従来の負極よりもエネルギー密度の高い二次電池を得ることができる。また本発明の非水電解液二次電池用負極によれば、活物質の集電体からの剥離が防止され、充放電を繰り返しても活物質の集電性が確保される。またこの負極を用いた二次電池は充放電を繰り返しても劣化率が低く寿命が大幅に長くなり、充放電効率も高くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の負極の一例を示す走査型電子顕微鏡像である。

【図2】

本発明の負極の他の例を示す走査型電子顕微鏡像である。

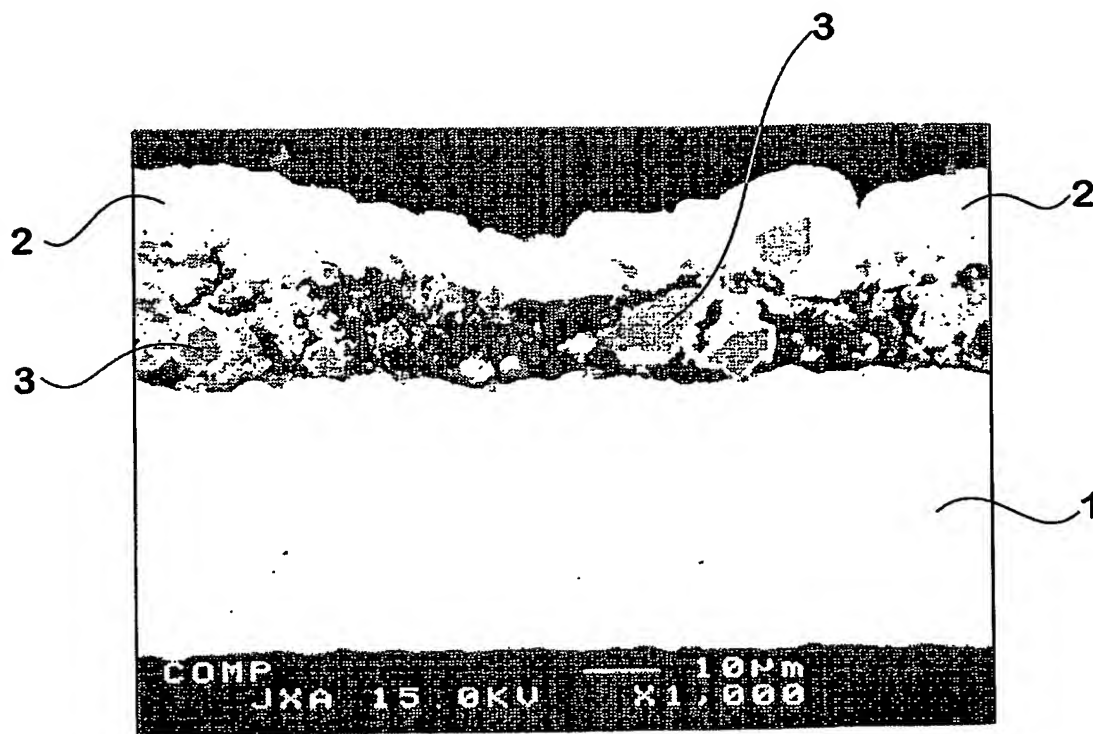
【符号の説明】

- 1 集電体
- 2 被覆層
- 3 活物質層

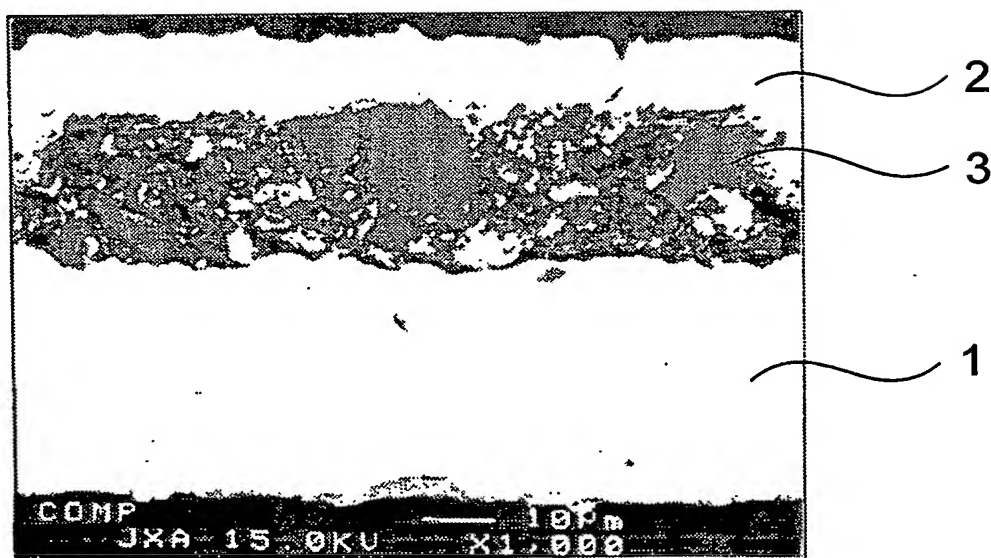
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活物質の集電体からの剥離が防止され、充放電を繰り返しても活物質の集電性が確保され、充放電効率が高く、またサイクル寿命が向上した非水電解液二次電池用負極及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の非水電解液二次電池用負極は、集電体の片面又は両面上に、シリコン系材料からなる活物質の層、及び該層上に位置する表面被覆層を含む活物質構造体が形成されてなる。表面被覆層はリチウム化合物の形成能の低い導電性材料からなり、シリコン系材料が活物質構造体中に5～80重量%含まれている。この負極は、これらシリコン系材料、結着剤及び希釈溶媒を含むスラリーを、集電体表面に塗工し乾燥させて活物質層を形成し、次いで該活物質層上に、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料による電解めっきを行い、然る後、該活物質層をプレス加工して圧密化することで製造される。

【選択図】 図1

特願 2003-105797

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006183]

1. 変更年月日

1999年 1月12日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区大崎1丁目11番1号

氏 名

三井金属鉱業株式会社